

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願

## ⑫特許公報(B2) 昭58-196

⑬Int.Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 69/30

識別記号

庁内整理番号  
6556-4H

⑭⑮公告 昭和58年(198

発明の教 1

1

2

## ⑯脂肪酸のジグリセリドの製造法

審 判 昭55-16955  
 ⑰特 願 昭46-11752  
 ⑱出 願 昭46(1971) 3月5日  
 ⑲公 開 昭46-2317

⑳昭46(1971) 10月14日

優先権主張 ㉑1970年3月6日㉒イギリス(G  
B)㉓10869/70

㉔発 明 者 アドリアナス・ペトラス・ジョア  
 ンナ・マング  
 オランダ国レイデン・ジョゼフ・  
 ヘイデンラーン53番

㉕出 願 人 ユニリーバー・ナームローゼ・ベ  
 ンノートシャープ  
 オランダ国ロッテルダム・ミュー  
 ジアムパーク1番

㉖代 理 人 弁理士 浅村 皓 外1名

㉗引用文献

米国特許 3431294(US,A)

## ㉘特許請求の範囲

1 触媒として第4アンモニウム塩の存在下に脂  
 肪酸をエポキシ化合物と反応させるエステル化方  
 法において、触媒は4つの脂肪族炭化水素基によ  
 り置換される第4アンモニウム塩であり、酸はカル  
 ボキシ基と共役したエチレン性不飽和を含まな  
 いC<sub>10</sub>もしくはC<sub>18</sub>脂肪酸であり、目エポキシ化

とグリセロールのアルコール分解によ  
 ことができるが、これらの方法を使用  
 グリセリドより分離させることが困難  
 ジーおよびトリグリセリドを含有す  
 6 物が生成する。

このような混合物の生成を大いに減  
 の方法が提案されている。米国特許  
 2,523,309号には、脂肪酸のグリ  
 テルを、遊離脂肪酸と共に好ましくは  
 10 で加熱して、高い割合でジグリセリト  
 いる生成を得る方法が記載されてい  
 うなグリシジルエステルはRCCOCH<sub>2</sub>

式中RCCは脂肪酸アシル基である、  
 15 エピクロルヒドリンと例えば脂肪酸の  
 塩との反応で容易に得ることができる  
 グリシジルエステルと遊離脂肪酸の  
 比較的小さいので、この反応を第四ア  
 塩で接触することができることを発見  
 20 従つて、本発明の方法は、脂肪酸の  
 エステルを第四アンモニウム塩の存在  
 離脂肪酸と反応させる脂肪酸のジグリ  
 造法である。

本発明の特別な利点は、同一の条件  
 25 がオニウム塩の存在しない場合に達せ  
 る短い時間でジグリセリドを製造する  
 であるということである。これらの生  
 一条件を使用するがオニウム塩の存在

(2)

特公 昭 5 8 - 1

3

米国特許第 2,523,309 号には、得られるジグリセリドが 1, 3-ジグリセリドであると述べられるが、ラドラブ等 (J. Amer. Oil Chem Soc. 1960, 37, 570) は、同一の方法を使用して得られた生成物が 1, 2-ジグリセリド約 30% から 1, 3-ジグリセリド 70% の割合で 1, 2-および 1, 3-ジグリセリドの両方を含有していたことを見出した。

この発見を確認するには、クロスレー等の報告 (J. Chem. Soc. 1959, 750)、すなわち純 1, 2-ジグリセリドまたは純 1, 3-ジグリセリドを加熱すると、1, 2-ジグリセリド約 40% と 1, 3-ジグリセリド約 60% を含有する平衡混合物を生ずるということを引用することができる。

関係する脂肪酸、すなわち遊離脂肪酸とグリシジルエステルの脂肪酸の両者は実際には 2-22 炭素原子を有し、好ましくは天然脂肪の脂肪酸、特に 10-22 炭素原子の脂肪酸、例えば飽和脂肪酸であるカプリン酸 (デカノイン酸)、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸およびベヘニン酸、および不飽和脂肪酸であるオレイン酸、エライジン酸、リノール酸、エルカ酸およびブラシジン酸である。

ジグリセリドはさらに反応させることなく使用されるが、これらは特に、各種の基と結合できる 1 個の水酸基をもっているため、中間体として有用である。特に遊離水酸基は脂肪酸でエステル化されてトリグリセリドを生ずることができる。このようなトリグリセリドは食糧として有用で、例えば食餌要因が現在次第に実現されつつあるので、特定のトリグリセリドの特別の重要性がある。本発明は特定のトリグリセリドを高純度で製造することを可能にするものである。

グリシジルエステルがパルミチン酸グリシジル

4

3-ステアロイルグリセリド (POSS-オレイル-1, 3-ジステアロイル (SOS)) の合成に有用であるジグリセリドからである。グリシジルエステル、脂肪酸エステルおよびステアリン酸エステル、他のエステル類の混合物であることか遊離脂肪酸も同様にパルミチン酸、オレイン酸またはその他の脂肪酸の混合物ででき、このような混合物は、製造した脂肪の性質にそれ自体依存することを要し、3-ジグリセリド製品に従って選ばれた使用されるグリシジルエステルと遊離脂肪酸は、出発材料中遊離脂肪酸 1 モル、グリシジルエステル 0.5-2.0 モル、0.9-1.1 モルである。

第四オニウム塩のような他の塩を使用することができるが、第四オニウム塩が適当である。

触媒として使用される第四オニウムが 4 個の脂肪族炭化水素基で置換されたオニウム基であることができ、例えばキルアンオニウムまたはトリアルキルオニウム塩でよい。例えば窒素原子を有する有機基は、例えばアシルオキシまたはカルボニル基のような反応に対して反応基をもつこともできる。

第四オニウム塩のアニオンは、無機酸より誘導することができ、例えばハロゲン化物、特に塩化物または臭化物で置き、また硫酸塩あるいは 2-22 炭素原子のカルボン酸、例えば脂肪酸、酢酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびオレイン酸のような脂肪酸であることもできる。反応した脂肪酸のアニオンと交換する。

(3)

特公 昭58-1

5

6

チルアンモニウム、癩酸、酢酸、ヘキサノ酸、ステアリン酸、オレイン酸およびエルカ酸テトラエチルアンモニウム、炭化、酢酸、ヘキサノ酸およびオレイン酸テトラブチルアンモニウム、臭化デシルトリメチルアンモニウム、臭化およびステアリン酸セチルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルセチルジメチルアンモニウム、塩化ジメチルジステアリルアンモニウム、臭化、塩化、硫酸、硫酸およびエルカ酸ベンジルトリメチルアンモニウム、ホスファチルコリン、オーステアロイルコリンクロリド  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$  およびベタインセチルエステルクロリド  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$  である。

適当する第四アンモニウム塩は臭化テトラエチルアンモニウムである。

反応混合物中に使用する触媒の適当な量は、任意の触媒量で、一般にグリシジルエステル1モル当り触媒の0.005-0.3モル、好ましくは0.01-0.1モル、特に好ましくは0.02-0.05モルである。

反応は不活性溶媒の存在下に、あるいは非存在下に実施することができる。適当な触媒の例はエタノール、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびクロロベンゼンである。

エタノールのような極性溶媒は、これらが異性化を防止するという利点を有する。すなわち、特にもし収換率が許容されるならば、1,3-または1,2-ジグリセリドは、溶媒を使用せずまたは非極性溶媒を使用した場合よりも高比率で得られる。

溶媒を使用しないことが好ましい。

以前の予想に反して、溶媒の非存在下にすぐれた生成物が得られることは、本発明の特別な特徴である。

反応に使用する温度は広い範囲内にあることができる。

することができる。

反応生成物には好ましくは1,3-ド含量が増大するような精製法を適用わち、生成物は溶媒、例えばヘキサノンより再結晶して純1,3-ジグリセリドを収する。

1,3-ジグリセリドは、脂肪酸基のにする条件下に、残存2-ヒドロキシでエステル化して3-位置に所望の脂基を主として有するトリグリセリドにすることができる。すなわち、第3のアシルンの存在下に1,3-ジグリセリドをリド、例えばオレイルクロリドと反応位置に導入することができる。

上記の記載および以下に述べる説明施例の両者において、本発明は主に1リセリドの製造法として論じている。た特定の1,3-ジグリセリドまたは1リセリドの混合物を製造することを可いということも当然である。必要に応じて結晶化を繰返して使用し、必要とす性体を高収率で得ることができる。

実施例中温度は℃である。

#### 実施例 1

ステアリン酸グリシジル(51.0g)、パルミチン酸(39.5g、0.1および臭化セチルトリメチルアンモニウム、0.007モル)の混合物を窒素下2 $\frac{1}{2}$ 時間加熱した。生成する反応生成物ロッドグラフィ(TLC)で分析し、組成を有することを見出した。

モノグリセリド

1,3-ジグリセリド

1,2-ジグリセリド

トリグリセリド

遊離パルミチン酸

(4)

特公 昭58-

7

8

グリシジルに対し18%)を沈澱させた。

## 実施例 2

得られた粗反応生成物をアセトン(540g)より9°で再結晶1回で精製し、次で20°でヘキサ  
ン(580g)より2回再結晶して、1-パルミ  
トイル-3-ステアロイルグリセリド(58g、  
65%) m.p. 69-70°、純度95%を得たこ  
とを除いて実施例1を繰返した。

## 実施例 3-27

これらの実施例の夫々において、ステアリン酸 10  
グリシジル(51.0g、0.15モル)、パルミチ  
ン酸(39.8g、0.155モル)および一連の第  
四アンモニウム塩のうちの1種(0.007モル)  
の混合物を撹拌しながら2 $\frac{1}{2}$ 時間窒素雰囲気中で  
100°で加熱した。主として1-パルミトイル- 15  
3-ステアロイルグリセリンよりなる各反応生成  
物中に存在している未反応ステアリン酸グリシジ  
ルの量をTLCで評価し、存在する遊離脂肪酸の  
量は滴定で測定した。比較のために、第四アンモ  
ニウム塩を除外した以外は同じの混合物を使用し、20  
また第四アンモニウム塩を臭化アンモニウム  
(0.05モル)で代替した同じ方法を行つた。結  
果を下記の表に示す。表中変換率%の範囲は残存  
遊離脂肪酸(C<sub>ffa</sub>)と未反応ステアリン酸グリシ  
ジル(C<sub>gs</sub>)の両方で測つた。また++は認め得 25  
るステアリン酸グリシジルの少量以上は含まない  
90%以上の変換率を示し、+は生成物中に明か  
に認め得るステアリン酸グリシジルを含む60-  
80%の変換率を示し、-は60%以下の変換率  
を示す。

実施例	アンモニウム化合物	FFA%	C <sub>ffa</sub>	C <sub>gs</sub>
3	ヘキサノ酸テトラ メチルアンモニウム	11	74	+
4	オレイン酸テトラメ チルアンモニウム	15.3	65	+
5	臭化テトラエチル アンモニウム	8.8	80	++

実施例	アンモニウム化合物	FFA%
11	エルカ酸テトラエ チルアンモニウム	11.4
12	淡化テトラブチル アンモニウム	12.1
13	酢酸テトラブチル アンモニウム	1.4
14	ヘキサノ酸テトラブ チルアンモニウム	8.7
15	オレイン酸テトラ ブチルアンモニウム	7
16	臭化デシルトリメ チルアンモニウム	4
17	ステアリン酸セチル トリメチルアンモニウム	7.5
18	塩化ジメチルジステ アリルアンモニウム	3.4
19	塩化ベンジルトリ メチルアンモニウム	6.6
20	硫酸ベンジルトリ メチルアンモニウム	9.7
21	硫酸ベンジルトリ メチルアンモニウム	6.2
22	エルシン酸ベンジル トリメチルアンモニウム	6.1
23	塩化ベンジルセチル ジメチルアンモニウム	5.6
24	ホスファチジルコ リン	9.6
25	オーステアロイル コリンクロリド	9.4
26	ベタインセチルエ ステルクロリド	4.6
-	臭化アンモニウム	24.4
-	なし	25

## 実施例 27-30

30 それぞれステアリン酸グリシジル(0.1モル)、パルミチン酸(27.0gモル)および臭化セチルトリメチルア  
(1.8g、0.005モル)よりなる4  
を撹拌しながら窒素中で先々120°、  
35 100°および80°で加熱し、1-パル

(5)

特公 昭58-1

9

10

実施例	温 度	時間(時)
29	100°	2.5
30	80°	4.5

同じ割合ではあるが第四アンモニウム塩を含まないステアリン酸グリシジルとパルミチン酸の別の混合物を窒素雰囲気中で攪拌しながら115-117°で加熱し、米国特許第2,523,309号の方法に類似の非接触法と比較を行った。5時間後ですらステアリン酸グリシジル10%が残留した。

#### 実施例 31

パルミチン酸グリシジル(25.0g、0.08モル、純度98%)、パルミチン酸(20.5g、0.08モル)および塩化ベンジルセチルジメチルアンモニウム(1.6g、0.004モル)の混合物を窒素下に攪拌しながら3時間100°で加熱し、グリシジルエステルを実質的に含まない、かつパルミチン酸9.1%を含有する反応生成物を得た。

0°でヘキサン(250g)より、20°でヘキサン(250g)より20°でアセトン(250g)より粗生成物を順次結晶化させて、1,3-ジパルミトイルグリセリン(28.7g63.2%)、m.p.70-71°, lit.m.p. 72°, 純度95%を得た。

#### 実施例 32

パルミチン酸グリシジル(15.6g、45ミリモル、純度90%)、ステアリン酸(14.2g、50ミリモル)およびクロロベンゼン(90ml)の混合物を窒素下に2時間加熱し、初めから存在している脂肪酸の88%が変換された。反応混合物を20°に冷却した後、生成した沈澱を濾過し去り、1-パルミトイル-3-ステアロイルグリセリン(13.8g、15.5%)m.p. 70.5-71°, 純度95-98%を得た。

#### 実施例 33

ステアリン酸グリシジル(92g、0.27モル、

ステアリン酸とパルミチン酸の1,3リド(「1,3-パルミトイルステアセリン」268g、70%)を得た。

#### 実施例 34

ステアリン酸グリシジル(40g、純度95%)、パルミチン酸(28.5モル、純度98%)およびベタインセルクロリド(1.9g、0.005モル)窒素下に攪拌しながら100-105°

10 熱して、遊離脂肪酸4.2%および未反応ルエステルの痕跡のみを含有する生成物20°でヘキサン(465g)よりの粗再結晶により、1-パルミトイル-3-イルグリセリン(52g、79.4%、-67°, 純度90-95%)を得た。

生成物を次のようにしてトリグリセリした。ヘキサン(150)とピリジン(中1-パルミトイル-3-ステアロイル(470g、0.79モル)溶液に、20ル(288g、0.90モル、純度98ヘキサン(300ml)の混合物を40下した。添加完了後反応混合物を逆流加熱し次で冷却した。生成した沈澱を水洗し乾燥して蒸発乾固し、残渣をア再結晶して、2-オレオイル-1-パ-3-ステアロイルグリセリン(POg、87%)を得た。

生成物の試料の全加水分解後、存在をガス/液クロマトグラフィによつて26°で40時間安定化した後の生成物を測定した。生成物の特性を、天然-および本製品と天然ココアバターのの性質と共に比較のために挙げた。後を適用すると、天然の製品に比較しておよび硬度と共に改善された乳白化抵

(6)

特公 昭58-1

11

12

リノール酸	1%	2%
ステアリン酸	35%	35%
膨脹 (ml/25g)		
D <sub>26</sub>	2240	2030
D <sub>25</sub>	2130	1900
D <sub>20</sub>	1345	1205
D <sub>35</sub>	0	15
D <sub>49</sub>	0	10

実施例 35

ステアリン酸 (純度 > 99%) 35.5 g (0.125 モル)、パルミチン酸グリシジル 39.0 g (0.125 モル) および臭化セチルトリメチルアンモニウム 1.4 g の混合物を 150 ml のクロロベンゼン中で還流下に加熱した。1 時間後 TLC はグリシジルエステルの完全消失を示した。混合物を冷却して室温に冷却し一夜放置した。沈澱した結晶を濾過し去り、石油エーテルで洗滌し、室温で空気乾燥した。収量は純 1-パルミトイル-3-ステアロイルグリセリン 38.7 g であった。

実施例 36

ステアリン酸 (純度 > 99%) 35.5 g (0.125 モル)、パルミチン酸グリシジル 39.0 g (0.125 モル) および臭化セチルトリメチルアンモニウム 1.4 g の混合物を 225 ml のキシレン (温度 ± 1.4 °) 中で 3 時間還流下に加熱した。混合物を室温に冷却し、次で 6 時間に一夜保持した。結晶を濾別し乾燥して秤量した。1, 3-および 1, 2-ジグリセリドの混合物より主としてなるもの 56.3 g を得た。

実施例 37

ステアリン酸 (純度 > 99%) 35.5 g (0.125 モル)、パルミチン酸グリシジル 39.0 g (0.125 モル) および臭化セチルトリメチルアンモニウム 1.4 g の混合物をエタノール 225 ml 中で 6 時間還流下に加熱した。混合物を室温に冷却し一夜 0 ° に保持した。沈澱を濾別しエタノール

をつた。反応時間 8.5 時間後交換率は 53.5% が、1, 2-ジグリセリド 1, 3-ジグリセリドの比は 1 : 1.1

実施例 39

5 75 ml のエタノールのみを使用する実施例 37 と同様に実施して、4 時間後 64.1% で、6 時間後に 69.0%、間で 1, 2- : 1, 3-ジグリセリド 6.7 であった。

10 実施例 40

約 95 ° でオートクレーブ中で実施例 37 と同様にを行い、反応時間 7.5 時間後 70%、1, 2- : 1, 3-ジグリセリド 1 : 2.5 であった。

15 実施例 41

110 ° でオートクレーブ中で実施例 39 と同様にやって、交換率 60%、1, 3-ジグリセリド比は 1 : 3

実施例 42

20 パルミチン酸グリシジルとステアリン酸を 100 ° で臭化トリフェニルメチル 3 モル% と加熱した。反応は 1.5 時間終了した。

実施例 43

25 ステアリン酸グリシジル (29.5 g、0.125 モル)、パルミチン酸 (22.6 g、0.125 モル) および臭化セチルトリメチルアンモニウム 1.4 g (0.034 モル) の混合物を塩素 1 から 1.0 ° で 2 $\frac{1}{2}$  時間加熱した。生成

30 成物を薄層クロマトグラフィおよび質量分析し、下記の重量組成を有する

モノグリセリド

1, 3-ジグリセリド

1, 2-ジグリセリド

トリグリセリド

遊離脂肪酸

(7)

特公 昭58-1

13

ル)、ステアリン酸(187g、0.65モル)および臭化テトラエチルアンモニウム-TEAB-(5.5g、0.026モル)の混合物を窒素中で攪拌しながら100°で3時間加熱した。

生成した反応生成物をTLCで分析し、下記の重量組成を有することを認めた。

モノグリセリド	5%
1,3-ジグリセリド	56%
1,2-ジグリセリド	31%
トリグリセリド	5%
遊離脂肪酸	2%
TEAB	1%

生成物(414.5g)を35°でヘキサン4.2gより結晶化させて、TLC純度>99%の1,3-ジステアロイルグリセリン(200g、ステアリン酸グリシジルに対して収率48.5%)を得た。

100°で異性化させ、同一条件で結晶化させた後、別に1,3-ジグリセリド71gを得た。TLC純度95%、全収率66%。

#### 実施例 45

オレイン酸ナトリウム90g(0.3モル)、エピクロロヒドリン221g(2.4モル)および臭化セチルトリメチルアンモニウム2.2g(オレイ

14

ン酸ナトリウムに対して2モル%)を(116°)まで加熱し、この温度に2した。粗生成物113gを真空中で蒸レイン酸グリシジル、b.p.142°/5mm,  $n_D^{20}$  1.4608の64g(48オキシラン番号(エポオキシド)4.5つた。TLC上に1ヶのスポットを示およびNMRでその構造を確認した。

オレイン酸グリシジル64g(0.110オレイン酸57g、(0.20モル)おテルトリメチルアンモニウム3g(3混合物をN<sub>2</sub>下に100°で2.5時間加熱しをアセトン(500ml)に溶かし、2間放置して、結晶性生成物Ⅰ)46gをを蒸発させて残渣(84g)をアセトに溶解させた。0°で16時間放置した結晶性生成物Ⅱ)の13gを得た。区分3-ジオレイン含量97.5%(GLCⅡは1,3-ジオレイン含量99%(TLCで成分1種。生成物はm.p. 20 $n_D^{35}$  1.4635、収率(区分ⅠおよびⅡ)100%)。